

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-208736

(43) 公開日 平成9年(1997)8月12日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 J 9/26	1 0 1		C 0 8 J 9/26	1 0 1
	CFG			CFG
C 0 8 G 69/32	N S T		C 0 8 G 69/32	N S T
C 0 8 K 3/16	K K Q		C 0 8 K 3/16	K K Q
C 0 8 L 77/10	L Q Y		C 0 8 L 77/10	L Q Y
審査請求 未請求 請求項の数10 F D (全 16 頁) 最終頁に続く				

(21) 出願番号	特願平8-191325	(71) 出願人	000002093 住友化学工業株式会社 大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号
(22) 出願日	平成8年(1996)7月1日	(72) 発明者	高橋 勉 茨城県つくば市北原6 住友化学工業株式 会社内
(31) 優先権主張番号	特願平7-181953	(72) 発明者	辻本 佳史 茨城県つくば市北原6 住友化学工業株式 会社内
(32) 優先日	平7(1995)7月18日	(72) 発明者	館野 辰男 茨城県つくば市北原6 住友化学工業株式 会社内
(33) 優先権主張国	日本 (J P)	(74) 代理人	弁理士 久保山 隆 (外1名)
(31) 優先権主張番号	特願平7-181955		
(32) 優先日	平7(1995)7月18日		
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		
(31) 優先権主張番号	特願平7-338172		
(32) 優先日	平7(1995)12月1日		
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		

(54) 【発明の名称】 パラ配向芳香族ポリアミド多孔質フィルム、その製造方法およびその用途

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 均一性と微細な空隙を有するパラアラミド多孔質フィルムおよびかかるパラアラミド多孔質フィルムを用いる電池用セパレーター。

【解決手段】 径が1  $\mu$ m以下のフィブリルから構成され、織布状に平面に配置されかつ層状に重なっている構造を有する多孔質フィルムおよびかかる多孔質フィルムを用いてなる電池用セパレーター、ならびに下記の工程を有する多孔質フィルムの製造方法。

(a) パラ配向芳香族ポリアミドを1~10重量%、アルカリ金属またはアルカリ土類金属の塩化物を1~10重量%を含む溶液から膜状物を形成する。

(b) 工程(a)で得られた膜状物を水系溶液またはアルコール系溶液に浸漬し、アルカリ金属またはアルカリ土類金属の塩化物を溶出させ、次いで乾燥する。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 パラ配向芳香族ポリアミドからなる多孔質フィルムにおいて、該フィルムが  $1\mu\text{m}$  以下の径からなるフィブリルにより構成され、該フィブリルが網目状または不織布状に平面に配置されかつ層状に重なっている構造を有し、さらに該フィルムの  $200\sim 300^\circ\text{C}$  での熱線膨張係数が  $\pm 50 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$  以内であり、空隙率が  $30\sim 95\%$  であることを特徴とするパラ配向芳香族ポリアミド多孔質フィルム。

【請求項 2】 フィブリルで形成される空隙の大きさが、多孔質フィルムの片面では相対的に小さく反対面では大きいことを特徴とする請求項 1 記載のパラ配向芳香族ポリアミド多孔質フィルム。

【請求項 3】 フィブリルで形成される空隙の大きさが、多孔質フィルムの厚み方向で連続的に異なる構造を有することを特徴とする請求項 2 記載のパラ配向芳香族ポリアミド多孔質フィルム。

【請求項 4】 パラ配向芳香族ポリアミドが、ポリ（パラフェニレンテレフタルアミド）、ポリ（パラベンズアミド）、ポリ（4, 4'-ベンズアニリドテレフタルアミド）、ポリ（パラフェニレン-4, 4'-ビフェニレンジカルボン酸アミド）、ポリ（パラフェニレン-2, 6-ナフタレンジカルボン酸アミド）、ポリ（2-クロロ-パラフェニレンテレフタルアミド）、又はパラフェニレンジアミン/2, 6-ジクロロパラフェニレンジアミン/テレフタル酸ジクロライドからなる共重合体であることを特徴とする請求項 1～3 のいずれかに記載のパラ配向芳香族ポリアミド多孔質フィルム。

【請求項 5】 下記の（a）～（c）の工程を有することを特徴とするパラ配向芳香族ポリアミド多孔質フィルムの製造方法。

（a）極性アミド系溶媒または極性尿素系溶媒中に、固有効度が  $1.0\sim 2.8\text{dl/g}$  であるパラ配向芳香族ポリアミドを  $1\sim 10$  重量%、アルカリ金属またはアルカリ土類金属の塩化物を  $1\sim 10$  重量%を含む溶液から膜状物を形成する工程。

（b）該膜状物を  $20^\circ\text{C}$  以上または  $-5^\circ\text{C}$  以下の温度に保持し、パラ配向芳香族ポリアミドを析出させる工程。

（c）工程（b）で得られた膜状物を水系溶液またはアルコール系溶液に浸漬し、溶媒とアルカリ金属またはアルカリ土類金属の塩化物を溶出させ、次いで乾燥させパラ配向芳香族ポリアミド多孔質フィルムを得る工程。

【請求項 6】 下記の（d）～（f）の工程を有することを特徴とするパラ配向芳香族ポリアミド多孔質フィルムの製造方法。

（d）極性アミド系溶媒または極性尿素系溶媒中に、固有効度が  $1.0\sim 2.8\text{dl/g}$  であるパラ配向芳香族ポリアミドを  $1\sim 10$  重量%、アルカリ金属またはアルカリ土類金属の塩化物を  $1\sim 10$  重量%を含む溶液から膜状物を形成する工程。

（e）該膜状物を、極性アミド系溶媒または極性尿素系溶媒を  $0\sim 70$  重量%含有する凝固液に浸漬して、パラ配向芳香族ポリアミドを凝固・析出させる工程。

（f）工程（e）で得られた膜状物を水系溶液またはアルコール系溶液に浸漬し、溶媒とアルカリ金属またはアルカリ土類金属の塩化物を溶出させ、次いで乾燥させパラ配向芳香族ポリアミド多孔質フィルムを得る工程。

【請求項 7】 極性アミド系溶媒または極性尿素系溶媒が、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドンまたはテトラメチルウレアであることを特徴とする請求項 5 または 6 記載のパラ配向芳香族ポリアミド多孔質フィルムの製造方法。

【請求項 8】 アルカリ金属またはアルカリ土類金属の塩化物が、塩化リチウムまたは塩化カルシウムであることを特徴とする請求項 5 または 6 記載のパラ配向芳香族ポリアミド多孔質フィルムの製造方法。

【請求項 9】 請求項 5～8 のいずれかに記載の方法により製造されたことを特徴とするパラ配向芳香族ポリアミド多孔質フィルム。

【請求項 10】 請求項 1～4、および 9 のいずれかに記載された芳香族ポリアミド多孔質フィルムを用いてなることを特徴とする電池用セパレーター。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明はパラ配向芳香族ポリアミド（以下、パラアラミドということがある。）からなる多孔質フィルムおよびその製造方法に関する。さらに詳しくは、パラアラミドからなるフィブリルが網目状または不織布状に平面的に配置され、かつ層状に重なった構造を有する多孔質フィルムおよびその製造方法に関する。本発明のパラアラミド多孔質フィルムは、耐熱性、剛性に優れており、電池用セパレーターとして好適に使用できる。

## 【0002】

【従来の技術】 芳香族ポリアミド（以下、アラミドということがある。）からなる多孔質フィルムについては特公昭 59-14494 号公報、特公昭 59-36939 号公報にその製造方法が記載されている。前者では、アラミドを溶解した溶液を膜状に流延し、溶液を固化しつつ溶媒を抽出除去して多孔性フィルムを製造する方法が提案されている。該製法では、重合体が凝集沈殿することがないので、孔径が数  $\text{\AA}$ ～ $100\mu\text{m}$  の均一多孔性フィルムが製造できると説明されている。また、後者では、アラミド溶液に貧溶媒を添加した析液組成物から多孔性フィルムを製造する方法が記載されている。該析液はコロイドに富む液相とコロイドに乏しい液相なので、フィルムの表面と内部との空隙率の相違を生じない均一な多孔性フィルムが製造できると説明されている。

【0003】 また、特開平 2-222430 号公報には

フィルムの表裏に微孔が連続している微孔性アラミドフィルムが記載されている。該フィルムは、前述の多孔性フィルムよりも耐熱性良好で、湿度に対する寸法安定性に優れると説明されている。製法的には、特公昭59-36939号公報と比較した特徴は、アラミド溶液をフィルムに流延し、水中に浸された後すみやかに縦方向に延伸する工程、即ち、延伸する工程を有することにある。

【0004】しかし、上記の公報類に記載されている方法で得られる多孔性フィルムは、特開平2-222430号公報の記載、即ち、アラミド多孔性フィルムは、連続する微孔を有するとの記載にあるように、貫通孔を有する形態のフィルムであり、後述の比較例からも明らかに本願発明という網目状または不織布状のフィブリルを形成しない。

【0005】ところで、前記特公昭59-14494号公報、特公昭59-36939号公報には、得られる多孔質フィルムが電池用セパレーターに有用であると説明されている。さらに、特開昭53-58636号公報、特開平5-335005号公報には、アラミドからなる電池セパレーターについての記載がある。

【0006】特開昭53-58636号公報では、蓄電池用のセパレーターとしてアラミドよりなる織布、不織布を使用することにより、高温下での劣化を少なくし、蓄電池の特性の安定化と寿命延長が可能となることが記載されている。特開平5-335005号公報では、アラミド繊維からなる不織布、または多孔質フィルムを、さらに具体的には、du Pont社製のノーメックス紙（メタアラミド紙）をリチウム二次電池のセパレーターとして使用することが記載されている。しかし、これらはいずれも本願発明の多孔質フィルムを使用した電池用セパレーターを開示するものではない。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】かかる現状下、本発明の目的は、高耐熱、高剛性、高強度、優れた耐溶剤性というパラアラミドの特性を活かし、不織布では達成できない均一性と微細な空隙を有するパラアラミド多孔質フィルムおよびその製造方法を提供することにある。また、本願発明の他の目的は、かかるパラアラミド多孔質フィルムを用いる電池用セパレーターを提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】このような事情をみて、本発明者らは鋭意研究の結果本発明に到達した。即ち本発明は、パラ配向芳香族ポリアミドからなる多孔質フィルムにおいて、フィルムが $1\mu\text{m}$ 以下の径からなるフィブリルにより構成され、フィブリルが網目状または不織布状に平面に配置されかつ層状に重なっている構造を有し、さらにフィルムの $200\sim 300^\circ\text{C}$ での熱線膨張係数が $\pm 50 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ 以内であり、空隙率が $30\sim 9$

5%である多孔質フィルムに係るものである。

【0009】また、本発明は、下記の(a)～(c)の工程を有するパラ配向芳香族ポリアミド多孔質フィルムの製造方法に係るものである。

(a) 極性アミド系溶媒または極性尿素系溶媒中に、固有粘度が $1.0\sim 2.8\text{dl/g}$ であるパラ配向芳香族ポリアミドを $1\sim 10$ 重量%、アルカリ金属またはアルカリ土類金属の塩化物を $1\sim 10$ 重量%を含む溶液から膜状物を形成する工程。

10 (b) 該膜状物を $20^\circ\text{C}$ 以上または $-5^\circ\text{C}$ 以下の温度に保持し、パラ配向芳香族ポリアミドを析出させる工程。

(c) 工程(b)で得られた膜状物を水系溶液またはアルコール系溶液に浸漬し、溶媒とアルカリ金属またはアルカリ土類金属の塩化物を溶出させ、次いで乾燥させパラ配向芳香族ポリアミド多孔質フィルムを得る工程。

【0010】また、本発明は、下記の(d)～(f)の工程を有するパラ配向芳香族ポリアミド多孔質フィルムの製造方法に係るものである。

(d) 極性アミド系溶媒または極性尿素系溶媒中に、固有粘度が $1.0\sim 2.8\text{dl/g}$ であるパラ配向芳香族ポリアミドを $1\sim 10$ 重量%、アルカリ金属またはアルカリ土類金属の塩化物を $1\sim 10$ 重量%を含む溶液から膜状物を形成する工程。

(e) 該膜状物を、極性アミド系溶媒または極性尿素系溶媒を $0\sim 70$ 重量%含有する凝固液に浸漬して、パラ配向芳香族ポリアミドを凝固・析出させる工程。

(f) 工程(e)で得られた膜状物を水系溶液またはアルコール系溶液に浸漬し、溶媒とアルカリ金属またはアルカリ土類金属の塩化物を溶出させ、次いで乾燥させパラ配向芳香族ポリアミド多孔質フィルムを得る工程。

30 【0011】更に、本発明は、上記方法により製造されたパラ配向芳香族ポリアミド多孔質フィルムに係るものである。そして、また本発明は、かかるパラ配向芳香族ポリアミド多孔質フィルムを用いる電池用セパレーターに係るものである。以下、本発明について詳細に説明する。

【0012】

【発明の実施の形態】本発明で、パラ配向芳香族ポリアミドとは、アミド結合が芳香族環のパラ位またはそれに準じた配向位（例えば、4, 4'-ビフェニレン、1, 5-ナフタレン、2, 6-ナフタレンなどのような反対方向同軸または平行に延びる配向位）で結合される繰返し単位から実質的になるものであり、高強度、高弾性率等の優れた機械的特性と、融点・ガラス転移点を有さず、熱分解温度が $500^\circ\text{C}$ 以上に及ぶこともある高耐熱性の高分子である。

【0013】具体的には、ポリ（パラフェニレンテレフタルアミド）、ポリ（パラベンズアミド、ポリ（4, 4'-ベンズアニリドテレフタルアミド）、ポリ（パラフェニレン-4, 4'-ビフェニレンジカルボン酸アミ

ド)、ポリ(パラフェニレン-2, 6-ナフタレンジカルボン酸アミド)、ポリ(2-クロロ-パラフェニレンテレフタルアミド)、パラフェニレンジアミン/2, 6-ジクロロパラフェニレンジアミン/テレフタル酸ジクロライドからなる共重合体などのパラ配向型またはパラ配向型に準じた構造を有するパラアラミドが例示される。その合成法は、例えば特公昭50-8474号公報記載の方法が知られている。

【0014】本発明にいうパラ配向芳香族ポリアミド多孔質フィルム(以下、多孔質フィルムということがある。)とは、上記パラ配向芳香族ポリアミドから得られた多孔質のフィルムであり、該フィルムはパラアラミドのフィブリルからなり、微視的に見ると網目状または不織布状の形態を有している。即ち、本発明にいうパラ配向芳香族ポリアミド多孔質フィルムはパラアラミドからなる径が $1\mu\text{m}$ 以下のフィブリルが網目状または不織布状に平面に配置され、かつ層状に重なっている構造を有する。ここで、平面に配置されとは、フィブリルがフィルム面に平行に配置されていることをいう。また、本発明にいう多孔質フィルムは、フィブリルから構成され、多くの空隙を有しており、その空隙率が30~95%、好ましくは35~90%のものである。空隙率が30%未満では、実質的に多孔質とはいえず、95%を超えるとフィルムの強度が低くなり取扱いが困難となる。

【0015】また、本発明の多孔質フィルムは、200~300℃における熱線膨張係数が $\pm 50 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 以内、好ましくは、 $\pm 25 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 以内である。この熱線膨張係数が小さいことは、平面方向の寸法安定性が良いことを示している。

【0016】本発明の多孔質フィルムは、フィブリルで形成される空隙が、厚み方向に均一な構造を有するフィルムである。また、本発明によれば、多孔質フィルムの片面では相対的に小さく反対面では大きい、所謂、両面で空隙の大きさが異なるフィルムを提供することもできる。そして、フィブリルで形成される空隙の大きさが、多孔質フィルムの厚み方向で連続的に変化する構造を有する多孔質フィルムもまた本発明に包含される。

【0017】本発明で使用するパラ配向芳香族ポリアミドからなる多孔質フィルムの製造方法には特に制限はなく、例えばアミド系溶液に溶解した芳香族ポリアミド溶液を膜状に流延し、次いで固化した後に溶媒を抽出して多孔膜とする方法等が挙げられる。好ましいパラ配向芳香族ポリアミド多孔質フィルムの製造方法としては、パラ配向芳香族ポリアミド溶液を膜状に流延後、20℃以上または-5℃以下の温度に保持し、パラ配向芳香族ポリアミドを析出させ、その後に溶媒を抽出する方法、または膜状に流延後すぐに凝固液に浸漬してパラ配向芳香族ポリアミドを凝固させ、その後に溶媒を抽出する方法が挙げられる。

【0018】前者の方法の具体例としては、下記の

(a)~(c)の工程から製造する方法が挙げられる。

(a) 極性アミド系溶媒または極性尿素系溶媒中に、固有粘度が $1.0 \sim 2.8 \text{ dl/g}$ であるパラ配向芳香族ポリアミドを1~10重量%、アルカリ金属またはアルカリ土類金属の塩化物を1~10重量%を含む溶液から膜状物を形成する工程。

(b) 該膜状物を20℃以上または-5℃以下の温度に保持し、パラ配向芳香族ポリアミドを析出させる工程。

(c) 工程(b)で得られた膜状物を水系溶液またはアルコール系溶液に浸漬し、溶媒とアルカリ金属またはアルカリ土類金属の塩化物を溶出させ、次いで乾燥させパラ配向芳香族ポリアミド多孔質フィルムを得る工程。

【0019】それぞれの工程をさらに詳しく説明する。工程(a)で使用されるパラアラミド溶液は、例えば、以下に記すような操作により好適に製造できる。すなわち、アルカリ金属又はアルカリ土類金属の塩化物を1~10重量%溶解した極性アミド系溶媒又は極性尿素系溶媒中で、パラ配向芳香族ジアミン1.0モルに対して、パラ配向芳香族ジカルボン酸ハライド0.94~0.99モルを添加して、温度-20℃~50℃で縮合重合して、パラアラミド濃度が1~10重量%であるパラアラミド溶液を製造する。

【0020】パラアラミド溶液中のアルカリ金属又はアルカリ土類金属の塩化物の量は、1~10重量%、より好ましくは2~8重量%である。一般には、アルカリ金属又はアルカリ土類金属の塩化物が1重量%未満では、パラアラミドの溶解性が不十分であり、10重量%を超えてはアルカリ金属又はアルカリ土類金属の塩化物は極性アミド系溶媒又は極性尿素系溶媒に溶解しない。より正確には、パラアラミド溶液中のアルカリ金属又はアルカリ土類金属の塩化物の量は、パラアラミド量(パラアラミド中のアミド基)に対して範囲が決められる。即ち、上記塩化物の重合系への添加量は縮合重合で生成するアミド基1.0モル当たり0.5~6.0モルの範囲が好ましく、1.0~4.0モルの範囲がより好ましい。塩化物が0.5モル未満では生成するパラアラミドの溶解性が不十分となる。6.0モルを超えると実質的に塩化物の溶媒への溶解量を越えるので好ましくない。

【0021】パラアラミド溶液中のパラアラミド濃度は1~10重量%、より好ましくは2~8重量%である。パラアラミド濃度が1重量%未満では、生産性が著しく低下し工業的に不利となる。パラアラミドが10重量%を超えるとパラアラミドが析出し安定なパラアラミド溶液とならない。

【0022】工程(a)でのパラアラミドは、固有粘度(本発明において固有粘度とは、後に定義するものをいう。)で表して、 $1.0 \sim 2.8 \text{ dl/g}$ 、好ましくは $1.5 \sim 2.6 \text{ dl/g}$ の値を示すパラアラミドをいう。固有粘度が $1.0 \text{ dl/g}$ 未満では十分なフィルム強度が得られない。固有粘度が $2.8 \text{ dl/g}$ を超える

と安定なパラアラミド溶液となりにくく、パラアラミドが析出しフィルム化が困難となる。

【0023】工程(a)においてパラアラミドの縮合重合に用いられるパラ配向芳香族ジアミンを例示すると、パラフェニレンジアミン、4,4'-ジアミノビフェニル、2-メチルパラフェニレンジアミン、2-クロロパラフェニレンジアミン、2,6-ジクロロパラフェニレンジアミン、2,6-ナフタレンジアミン、1,5-ナフタレンジアミン、4,4'-ジアミノベンズアニリド、3,4'-ジアミノジフェニルエーテル等を挙げることができる。パラ配向芳香族ジアミンは1種又は2種を混合して縮合重合に供することができる。

【0024】工程(a)においてパラアラミドの縮合重合に用いられるパラ配向芳香族ジカルボン酸ジハライドを例示すると、テレフタル酸ジクロライド、ビフェニル-4,4'-ジカルボン酸クロライド、2-クロロテレフタル酸ジクロライド、2,5-ジクロロテレフタル酸ジクロライド、2-メチルテレフタル酸ジクロライド、2,6-ナフタレンジカルボン酸クロライド、1,5-ナフタレンジカルボン酸クロライド等を挙げることができる。パラ配向芳香族ジカルボン酸ジハライドは1種又は2種を混合して縮合重合に供することができる。

【0025】工程(a)においてパラアラミドの縮合重合は、極性アミド系溶媒又は極性尿素系溶媒において行われる。これらの溶媒の例としては、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン、又はN,N,N',N'-テトラメチルウレアが挙げられ、特に好ましくはN-メチル-2-ピロリドンであるが、これらに限定されるものではない。

【0026】工程(a)において、パラアラミドの溶媒への溶解性を改善する目的で、アルカリ金属又はアルカリ土類金属の塩化物が好適に使用される。具体例としては、塩化リチウム又は塩化カルシウムが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0027】工程(a)において、膜状物を製造する場合には、パラアラミド溶液を例えばガラス板やポリエステルフィルムなどの基板上に流延することにより膜状物としての形状を維持することにより行うことができる。流延方法としてはバーコータやT-ダイから基板上へ押し出す方法等種種の方法を適宜採用することができる。

【0028】工程(b)では、工程(a)においてパラアラミド溶液から膜状に形成した後、凝固する前に、パラアラミドを析出させる。本発明の方法は、パラアラミド溶液を膜状に形成した後、凝固する前に、パラアラミドを析出させることにより、多孔質フィルムを製造するところに優れた特徴を有する。この方法によると、最終的に得られる多孔質フィルムが厚み方向に均一な構造を有するものとすることができる。その方法としては、20℃以上または-5℃以下の温度にて一定時間保持する

(以下、それぞれ高温析出法および低温析出法と呼ぶことがある。)。最終的に得られる多孔質フィルムの空隙率、フィブリルの径などの形態因子は、該析出温度および保持時間によっても制御することができる。

【0029】先ず、高温析出法について説明する。本高温析出法にて多孔質のフィルムを作製するためには、パラアラミド溶液を20℃以上の温度、好ましくは30℃以上の温度で所定時間保持し、パラアラミドを析出させる。

10 【0030】パラアラミドの析出が始まる時間はパラアラミド溶液の組成(塩化物量、パラアラミド濃度など)および保持する温度に依存するので必ずしも限定されない。例えば、パラアラミド濃度が6重量%で、塩化カルシウム量がアミド基に対し等モルのときには、パラアラミド溶液は、20℃では1週間以上安定で析出が起らないが、60℃では約5分間でパラアラミドが析出する。また、パラアラミド濃度が6重量%で、塩化カルシウム量がアミド基1モルに対し0.7モルのときには、20℃では約半日後、30℃では約1時間後にはパラアラミドが析出する。尚、析出時間を更に早める為には、析出温度に加え湿度をコントロールすることが好ましい。この場合、湿度は相対湿度で40~100%が特に好適に使用される。

【0031】このように、高温であればあるほどパラアラミドの析出が始まる時間は短かくてよいが、多孔質フィルムの空隙率、フィブリルの径などの形態因子は析出させる温度にも依存するので、析出させる温度は目的に応じて総合的に判断して決められる。

30 【0032】次に、低温析出法について説明する。本低温析出法にて多孔質のフィルムを作製するためには、パラアラミド溶液を-5℃以下の温度、好ましくは-10℃以下の温度で所定時間保持し、パラアラミドを析出させてフィルムにする。

40 【0033】パラアラミドの析出が始まる時間はパラアラミド溶液の組成(塩化物量、パラアラミド濃度など)および保持する温度に依存するので必ずしも限定されない。例えば、パラアラミド濃度が6重量%で、塩化カルシウム量がアミド基に対し等モルのときには、パラアラミド溶液は、-5℃では1週間以上安定で析出が起らないが、-20℃では約30分間でパラアラミドが析出する。また、パラアラミド濃度が6重量%で、塩化カルシウム量がアミド基1モルに対し0.7モルのときには、-5℃では約半日後、-10℃では約1時間後にはパラアラミドが析出する。

【0034】このように、低温であればあるほどパラアラミドの析出が始まる時間は短かくてよいが、多孔質フィルムの空隙率、フィブリルの径などの形態因子は析出させる温度にも依存するので、析出させる温度は目的に応じて総合的に判断して決められる。

50 【0035】工程(c)では、工程(b)で得られた膜

状物より、溶媒とアルカリ金属またはアルカリ土類金属の塩化物を除去する。除去方法には、例えば、膜状物を溶液に浸漬して溶媒と塩化物を溶出させる方法がある。膜状物から溶媒を蒸発で除いた場合には、再度水などの溶液に浸漬して塩化物を溶出させる方法などを採用することもできる。溶媒または塩化物を溶出させるときの溶液としては、水系溶液またはアルコール系溶液が溶媒と塩化物を共に溶解できるので好ましい。水系溶液としては、水を用いてもよい。溶媒と塩化物が除去された膜状物は、ついで乾燥され目的とする多孔質フィルムが製造される。乾燥方法は特に限定されず、公知の種々の方法を用いることができる。尚、本発明において膜状物とは、最終生成物である多孔質フィルムになる前の中間の形態をいう。

【0036】本発明のパラ配向芳香族ポリアミド多孔質フィルムの製造方法の他の好ましい例としては、パラ配向芳香族ポリアミド溶液を膜状に流延後、すぐに凝固液に浸漬してパラ配向芳香族ポリアミドを凝固させ、その後溶媒を抽出する方法（以下、凝固液浸漬法ということがある。）が挙げられる。具体的には、下記の（d）～（f）の工程から製造する方法である。

【0037】（d）極性アミド系溶媒または極性尿素系溶媒中に、固有粘度が1.0～2.8 dl/gであるパラ配向芳香族ポリアミドを1～10重量%、アルカリ金属またはアルカリ土類金属の塩化物を1～10重量%を含む溶液から膜状物を形成する工程。

（e）該膜状物を、極性アミド系溶媒または極性尿素系溶媒を0～70重量%含有する凝固液に浸漬して、パラ配向芳香族ポリアミドを凝固・析出させる工程。

（f）工程（e）で得られた膜状物を水系溶液またはアルコール系溶液に浸漬し、溶媒とアルカリ金属またはアルカリ土類金属の塩化物を溶出させ、次いで乾燥させパラ配向芳香族ポリアミド多孔質フィルムを得る工程。

【0038】工程（e）で使用する凝固液は、パラアミドを溶解しない溶媒で、極性アミド系溶媒または極性尿素系溶媒と相溶するものである。好ましくは、アルカリ金属またはアルカリ土類金属の塩化物も溶解できる溶媒である。具体的には、水およびメタノールなどのアルコール類が挙げられる。水系溶液またはアルコール系溶液中の極性アミド系溶媒または極性尿素系溶媒の種類は特に限定されないが、パラアミド溶液に使用される溶媒を使用する方が、工業的には溶媒回収工程が簡便化されるので好ましい。最終的に得られる多孔質フィルムの空隙率、フィブリルの径などの形態因子は、用いる凝固液の種類および凝固液中の極性アミド系溶媒または極性尿素系溶媒の濃度によっても制御することができる。

【0039】本工程で使用する凝固液としては、極性アミド系溶媒または極性尿素系溶媒を1～70%含有する凝固液がより好適に用いられる。凝固液中の極性アミド系溶媒または極性尿素系溶媒の濃度が1%未満では、溶

媒回収工程での負荷が大きすぎて工業的に不利である。高濃度側は特に限定することはないが、濃度が70%を越えると凝固に時間を要し、パラアミドが析出するまで膜状物の形態を保持しておくことが難しくなる。

【0040】本発明の方法は、パラアミド溶液から、例えば基板上に膜状に形成し、膜状物を得た後、極性アミド系溶媒または極性尿素系溶媒を0～70重量%含有する凝固液に浸漬して、パラアミドを凝固させ析出するという簡単な方法で、多孔質フィルムを製造するところに優れた特徴を有する。尚、本法では凝固液中でパラアミドの膜状物からパラアミドの凝固と析出を同時に行う点で、上記低温及び高温析出法と異なる。

【0041】得られる多孔質フィルムの膜厚は特に限定されないが、基板への塗工時の膜厚が1mm未満であることが好ましい。塗工時の膜厚が1mm以上になると膜表面は凝固するが、内部の未凝固の部分が流動し易く、均質な多孔質フィルムを得ることが難しい。この場合には流動防止のダム等を設ける必要がある。

【0042】凝固時の温度は、凝固液が水溶液の場合には、高温ほどフィルム強度が高くなる傾向にあるが、室温～60℃の範囲では空隙の構造およびフィブリルの形態に大きな差はない。したがって、特に温度については限定されないが、工業的には室温付近で凝固する方が経済的である。

【0043】本発明の方法によれば、フィブリルで形成される空隙が多孔質フィルムの片面では相対的に小さく、反対面では大きいという、空隙の大きさがフィルムの厚み方向で異なる構造を有する多孔質フィルムを得ることができる。また、フィブリルで形成される空隙の大きさが、多孔質フィルムの厚み方向で連続的に異なる構造を有する多孔質フィルムとすることもできる。

【0044】すなわち、パラアミド溶液の膜状物をガラス板やポリエステルフィルムなどの基板上に形成して水系溶液である凝固液に浸漬すると、該パラアミド溶液の膜状物の表面で凝固液に直接接触する側にはおよそ0.005～0.030μmの空隙が走査型電子顕微鏡で観察される。一方、基板側は0.005～0.10μmの空隙を有するフィブリルからなる不織布状の形態を示し、フィブリルの径はおよそ0.005～0.1μmとなる。

【0045】凝固液中の水の濃度が低いほど、得られる多孔質フィルムは、上記の空隙についての傾斜構造、すなわち厚み方向における空隙や形態の違い（不均一性）は小さくなる傾向にある。凝固液中の水の濃度を高めて、不均一性を増すことができる。

【0046】また、凝固液として水系溶液の代わりにアセトン系溶液を用いると、フィブリルの径と空隙の大きさはいずれも大きくなるが、水系溶液の場合と同様に、多孔質フィルムの厚み方向の不均一性が認められる。また、空隙の大きさは特に限定されないが、凝固液側でお

よそ0.005~2 $\mu$ m、基板側およそ0.005~20 $\mu$ mであり、凝固液側の方が空隙が小さくなっている。多孔質フィルムの厚み方向の不均一性は、多孔質フィルムの用途によっては好ましい場合があるので、不均一性の制御ができること技術的にも有利である。

【0047】尚、工程(d)は工程(a)と、又工程(f)は工程(c)と同じ工程であり、それぞれ同様な操作が行われる。

【0048】本発明の方法により得られるパラ配向芳香族ポリアミドからなる多孔質フィルムは、パラ配向芳香族ポリアミドからなる1 $\mu$ m以下のフィブリルが網目状または不織布状に平面に配置され、かつ層状構造を有する。上記のように本発明によれば、フィブリルの径やフィブリルから形成される空隙の大きさ、空隙率等を容易に制御できる方法が提供される。

【0049】以上説明したように、本発明の多孔質フィルムは、フィルムの形態において、パラアラミドからなるフィブリルが網目状または不織布状に平面に配置され、かつ層状に重なっている構造を有するものである。フィブリルが平面的に配置されるので、各種の優れた物性を有する。第一には、パラアラミドの本来の性質である剛性、耐熱性があり機械的強度を有することである。それに加え、第二には、平面方向の寸法安定性であり、200~300℃での熱線膨張係数が $\pm 50 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 以内であること。更には、空隙率が高くて、機械的強度がある程度維持されることである。

【0050】本発明の多孔質フィルムは、上記のように優れた性質を利用して電池用セパレーター、電気絶縁紙等に使用できる。本発明のフィルムは電気絶縁性を有し、電解液に対しても化学的に安定で、フィブリル構造とそれからなる空隙により電解液の保持性がよく、しかもイオン透過性に優れているので、特に二次電池用セパレーターに好適に使用される。

【0051】

【実施例】以下、実施例により本発明を具体的に説明するが本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。実施例および比較例における試験・評価方法または判定基準は次に示すとおりである。

【0052】(1) 固有粘度

本発明において固有粘度とは、次の測定方法によった。即ち、96~98%硫酸100mlにパラアラミド重合体0.5gを溶解した溶液および96~98%硫酸について、それぞれ毛细管粘度計により30℃にて流動時間を測定し、求められた流動時間の比から次式により固有粘度を求めた。

$$\text{固有粘度} = \ln(T/T_0) / C \quad [\text{単位: dl/g}]$$

ここでTおよびT<sub>0</sub>はそれぞれパラアラミド硫酸溶液および硫酸の流動時間であり、Cはパラアラミド硫酸溶液中のパラアラミド濃度(dl/g)を示す。

【0053】(2) 引張試験

得られたフィルムからダンベル社製ダンベルカッターにて試験片を打ち抜き、インストロンジャパン社製インストロン万能引張試験機モデル4301を用い、JISK-7127に準じて引張強度を求めた。

【0054】(3) 空隙率

フィルムを正方形に切り取り(一辺の長さLcm)、重量(Wg)、厚み(Dcm)を測定した。パラアラミドの真比重を1.45g/cm<sup>3</sup>と仮定して、次式より空隙率(体積%)を求めた。

$$\text{空隙率} = 100 - 100 \times (W/1.45) / (L^2 \times D)$$

【0055】(4) 熱線膨張係数

被試験片を250℃で10分間熱処理した。この被試験片について、ASTM-D6996に準拠し、セイコー電子(株)製熱分析装置TMA120を用いて測定し、次の式により算出した。

$$\alpha l = \Delta L / L_0 \Delta T$$

$\alpha l$ ; 熱線膨張係数

$\Delta L$ ; 試験片の変化長

$L_0$ ; 試験前の試験片長

$\Delta T$ ; 温度差( $T_2 - T_1$ ;  $^{\circ}\text{C}$ )

$T_2$ ; 300℃、 $T_1$ ; 200℃

【0056】実施例1

1. ポリ(パラフェニレンテレフタルアミド)の重合  
攪拌翼、温度計、窒素流入管および粉体添加口を有する5リットル(1)のセバラブルフラスコを使用してポリ(パラフェニレンテレフタルアミド)(以下、PPTAという。)の重合を行った。フラスコを十分乾燥し、N-メチル-2-ピロリドン(以下、NMPという。)4200gを仕込み、200℃で2時間乾燥した塩化カルシウム272.7gを添加して100℃に昇温した。塩化カルシウムが完全に溶解した後室温に戻して、パラフェニレンジアミン(以下、PPDという。)132.9gを添加し完全に溶解させた。この溶液を20℃ $\pm$ 2℃に保ったまま、テレフタル酸クロライド(以下、TPCという。)243.3gを10分割して約5分おきに添加した。その後溶液を20℃ $\pm$ 2℃に保ったまま1時間熟成し、気泡を抜くために減圧下30分攪拌した。得られた重合液(重合体ドープ)は光学的異性を示した。重合液の一部をサンプリングして水で再沈してポリマーとして取り出し、得られたPPTAの固有粘度を測定したところ1.97dl/gであった。

【0057】2. PPTA溶液の調製

上記項1の重合液100gを、攪拌翼、温度計、窒素流入管および液体添加口を有する500mlのセバラブルフラスコに秤取し、5.8重量%の塩化カルシウムを溶解しているNMP溶液を徐々に添加した。最終的に、PPTA濃度が2.8重量%のPPTA溶液を調製し、これをA液とした。

【0058】3. 多孔質フィルムの作製（低温析出法）  
 テスター産業株式会社製バーコーター（膜厚0.60mm）により、ガラス板上にA液を膜状に形成して膜状物とし、直ちに-20℃の冷凍庫に約1時間保持したところPPTAが析出して白濁した膜状物となった。この場合、膜状物表面に水分の結露は見られなかった。この膜状物をイオン交換水に浸漬した。数分後に膜状物はガラス板から剥離した。イオン交換水を流しながら、この膜状物を約1時間浸漬した後、直径11cmの円形濾紙上に取り出した。膜状物を乾いた濾紙に移し換え、濾紙で挟んだまま円形枠に固定し120℃で2時間乾燥した。乾燥して得られたフィルムは厚みが84.2μmで、空隙率は84%であった。また、走査型電子顕微鏡で観察したところ、得られた多孔質フィルムは約0.1~0.3μmのフィブリル状PPTA繊維からなっており、空隙の径は約1μm以下であった。

#### 【0059】4. 電池用セパレーターへの適用

正極は、ニッケル酸リチウム粉末と炭素質導電材粉末およびポリフッ化ビニリデンを重量比87:10:3で混合したペースト（NMP溶媒）を20μmのアルミニウム箔に塗布し、乾燥、プレスして厚さ92μmのシート（充填密度は3.0g/cc）を作製して用いた。負極は、黒鉛粉末とポリフッ化ビニリデンを重量比90:10で混合したペースト（NMP溶媒）を10μmの銅箔に塗布し、乾燥・プレスして厚さ110μmのシートを作製して用いた。電解液は、エチレンカーボネートとジメチルカーボネートおよびエチルメチルカーボネートの混合溶媒に6フッ化リン酸リチウムを溶解（1mol/l濃度）して準備した。

【0060】セパレーターは前項3で作製した多孔質フィルムを用いた。電池は、正極面積を2.34平方cmとした平板型構造とし、上記で準備したものをアルゴン雰囲気ボックス内で、負極シート、セパレーター、正極シートの順に重ねた後、十分に電解液を含浸させて作製した。作製した電池を充電電圧4.2V、放電電圧2.75Vで8サイクル繰り返したところ、5サイクル目の放電容量は6.6mAh（放電電流1.5mA）でありサイクル劣化もなく正常に動作した。

#### 【0061】実施例2

実施例1に準じてPPTAを試作した。得られたPPTAの固有粘度は2.07dl/gであった。このPPTA重合液を塩化カルシウムを溶解しているNMP溶液で希釈し、B液とした。B液はPPTA濃度が2.0重量%で、塩化カルシウムはPPTAのアミド基1モルに対して3モルの割合であった。ガラス板上にB液を膜状に形成し（膜厚0.35mm）、実施例1に準じてフィルムを作成した。この場合、冷蔵庫から膜状物を取り出したときに膜状物の表面に水分が結露していた。該フィルムの厚みは9.2μmで、空隙率は50%であり、引張り強度は4.7kg/mm<sup>2</sup>であった。

#### 【0062】実施例3

実施例2で得られたPPTA重合液をNMPで希釈し、C液とした。C液はPPTA濃度が2.0重量%で、塩化カルシウムはPPTAのアミド基1モルに対して2モルの割合であった。ガラス板上にC液を膜状に形成し（膜厚0.60mm）、実施例1に準じてフィルムを作成した。この場合も実施例2と同様に冷蔵庫から膜状物を取り出したときに膜状物の表面に水分の結露が見られた。該フィルムの厚みは15.6μmで、空隙率は43%であり、引張り強度は10.9kg/mm<sup>2</sup>であった。以上の実施例から、冷却温度、湿度等により空隙率の調整が可能であることが分かった。

#### 【0063】実施例4

##### 1. 多孔質フィルムの作製（高温析出法）

10 テスター産業株式会社製バーコーター（膜厚0.60mm）により、ガラス板上にA液を膜状に形成して膜状物とし、直ちに60℃の加熱オーブンに約20分間保持したところPPTAが析出して白濁した膜状物となった。この膜状物をイオン交換水に浸漬した。数分後に膜状物はガラス板から剥離した。イオン交換水を流しながら、この膜状物を約1時間浸漬した後、直径11cmの円形濾紙上に取り出した。膜状物を乾いた濾紙に移し換え、濾紙で挟んだまま円形枠に固定し120℃で2時間乾燥した。乾燥して得られたフィルムは厚みが11.4μmで、空隙率は45%であった。また、走査型電子顕微鏡で観察したところ、得られた多孔質フィルムは約0.1μmのフィブリル状PPTA繊維からなる多数の空隙を有する多孔質フィルムであった。空隙の径は約1μm以下であった。尚、熱線膨張係数は200~300℃の間での測定値が $-6.3 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ であった。

##### 【0064】2. 電池用セパレーターへの適用

30 正極は、ニッケル酸リチウム粉末と炭素質導電材粉末およびポリフッ化ビニリデンを重量比87:10:3で混合したペースト（NMP溶媒）を20μmのアルミニウム箔に塗布し、乾燥、プレスして厚さ92μmのシート（充填密度は3.0g/cc）を作製して用いた。負極は、黒鉛粉末とポリフッ化ビニリデンを重量比90:10で混合したペースト（NMP溶媒）を10μmの銅箔に塗布し、乾燥・プレスして厚さ110μmのシートを作製して用いた。電解液は、エチレンカーボネートとジメチルカーボネートおよびエチルメチルカーボネートの混合溶媒に6フッ化リン酸リチウムを溶解（1mol/l濃度）して準備した。

40 【0065】セパレーターは前項1で作製した多孔質フィルムを用いた。電池は、正極面積を2.34平方cmとした平板型構造とし、上記で準備したものをアルゴン雰囲気ボックス内で、負極シート、セパレーター、正極シートの順に重ねた後、十分に電解液を含浸させて作製した。作製した電池を充電電圧4.2V、放電電圧2.75Vで8サイクル繰り返したところ、8サイクル目の



放電容量は7.3mAh(放電電流1.5mA)でありサイクル劣化もなく正常に動作した。

#### 【0066】実施例5~7

実施例4に準じてPPTAを試作した。得られたPPTAの固有粘度は2.07dl/gであった。このPPTA重合液を塩化カルシウムを溶解しているNMPで希釈し、表1の組成の溶液を得た。該溶液をガラス板上に膜

\* 状に形成し、直ちに40℃の加熱オーブンに約20分間保持したところPPTAが析出して白濁した膜状物となった。実施例4と同様に該膜状物をイオン交換水に浸漬し、乾燥して得られたフィルムの厚み、空隙率および引張り強度を測定した。結果を表1に併せて示した。

#### 【0067】

\* 【表1】

	実施例5	実施例6	実施例7
CaCl <sub>2</sub> /アミド基 (mol/mol)	4.0	3.0	2.0
ポリマー濃度 (重量%)	2.0	2.0	2.0
バーコーターの膜厚 (mm)	0.35	0.35	0.35
フィルム厚み (μm)	9.3	9.2	8.6
空隙率 (%)	38	47	51
引張り強度 (kg/mm <sup>2</sup> )	12.8	9.2	10.6
熱線膨張係数 (/℃)	-4.7 × 10 <sup>-6</sup>	-5.4 × 10 <sup>-6</sup>	-5.9 × 10 <sup>-6</sup>

#### 【0068】実施例8

1. ポリ(パラフェニレンテレフタルアミド)の重合  
攪拌翼、温度計、窒素流入管および粉体添加口を有する5.1のセパラブルフラスコを使用してPPTAの重合を行った。フラスコを十分乾燥し、NMP4200gを仕込み、200℃で2時間乾燥した塩化カルシウム27.7gを添加して100℃に昇温した。塩化カルシウムが完全に溶解した後室温に戻して、PPD132.9gを添加し完全に溶解させた。この溶液を20℃±2℃に保ったまま、TPC243.3gを10分割して約5分おきに添加した。その後溶液を20℃±2℃に保ったまま1時間熟成し、気泡を抜くために減圧下30分撹拌した。得られた重合液(重合体ドープ)は光学的異方性を示した。重合液の一部をサンプリングして水で再沈してポリマーとして取り出し、得られたPPTAの固有粘度を測定したところ1.98dl/gであった。

#### 【0069】2. PPTA溶液の調製

上記項1の重合液100gを、攪拌翼、温度計、窒素流入管および液体添加口を有する500mlのセパラブルフラスコに秤取し、塩化カルシウムを溶解しているNMP溶液を徐々に添加した。最終的に、PPTA濃度が2.0重量%で、塩化カルシウムがPPTAのアミド基(重合時の仕込みPPD量よりの計算値)に対し4倍モルのPPTA溶液を調製し、これをD液とした。

#### 【0070】3. 多孔質フィルムの作製(凝固液浸漬

法)

30 テスター産業株式会社製バーコーター(膜厚0.35mm)により、ガラス板上にD液を膜状に形成し、10%のNMPを含むイオン交換水に浸漬した。数分後に膜状物はガラス板から剥離した。イオン交換水を流しながら、この膜状物を約1時間浸漬した。次に、水中より膜状物を取り出し、遊離水をふき取ったあと濾紙にはさみ、さらにガラスクロスにはさんだ。膜状物を濾紙とガラスクロスではさんだ状態で、アルミ板に乗せその上にナイロンフィルムを被せ、ナイロンフィルムとアルミ板とをガムでシールして、減圧のための導管をつけた。全体を熱オーブンに入れ120℃で減圧しながら膜状物を乾燥した。得られたフィルムは厚みが15.1μmで、空隙率は62.3%あり、強度は6.3kg/mm<sup>2</sup>であった。また、走査型電子顕微鏡で観察したところ、得られた多孔質フィルムのガラス板側は0.02~0.05μmのPPTAからなるフィブリルで構成され、多数の空隙を有していた。反対側は0.01~0.03μmの空隙を有する形態であった。尚、熱膨張係数は、-7.3 × 10<sup>-6</sup>/℃であった。

#### 【0071】4. 電池用セパレーターへの適用

40 正極は、ニッケル酸リチウム粉末と炭素質導電材粉末およびポリフッ化ビニリデンを重量比87:10:3で混合したペースト(NMP溶媒)を20μmのアルミニウム箔に塗布し、乾燥、プレスして厚さ92μmのシート

(充填密度は3.0g/cc)を作製して用いた。負極は、黒鉛粉末とポリフッ化ビニリデンを重量比90:10で混合したペースト(NMP溶媒)を10 $\mu$ mの銅箔に塗布し、乾燥・プレスして厚さ110 $\mu$ mのシートを作製して用いた。電解液は、エチレンカーボネートとジメチルカーボネートおよびエチルメチルカーボネートの混合溶媒に6フッ化リン酸リチウムを溶解(1モル/l濃度)して準備した。

【0072】セパレーターは前項3で作製した多孔質フィルムを用いた。電池は、正極面積を2.34平方cmとした平板型構造とし、上記で準備したものをアルゴン雰囲気ボックス内で、負極シート、セパレーター、正極シートの順に重ねた後、十分に電解液を含浸させて作製

\*した。作製した電池を充電電圧4.2V、放電電圧2.75Vで6サイクル繰り返したところ、6サイクル目の放電容量は6.7mAh(放電電流1.5mA)とサイクル劣化が比較的小さくほぼ正常に動作した。

#### 【0073】実施例9~12

実施例8に準じてPPTA溶液を調製した。実施例8のPPTA重合液をNMPまたは塩化カルシウムを溶解しているNMPで希釈し、表2の組成の溶液を得た。該溶液をガラス板上に膜状に形成し、実施例8に準じて多孔質フィルムを試作した。このフィルムの物性を表2に併せて示した。

#### 【0074】

\* 【表2】

	実施例9	実施例10	実施例11	実施例12
CaCl <sub>2</sub> /アミド基 (mol/mol)	2.0	2.0	4.0	4.0
ポリマー濃度 (重量%)	2.0	2.0	2.0	2.0
凝固液のNMP濃度 (重量%)	10	30	30	50
フィルム厚み ( $\mu$ m)	14.7	11.9	12.7	13.6
空隙率 (%)	66	63	61	64
引張り強度 (kg/mm <sup>2</sup> )	5.5	5.6	7.0	6.2

#### 【0075】実施例13

1. ポリ(パラフェニレンテレフタルアミド)の重合  
攪拌翼、温度計、窒素流入管および粉体添加口を有する500mlのセパラブルフラスコを使用してPPTAの重合を行った。フラスコを十分乾燥し、NMP420gを仕込み、200℃で2時間乾燥した塩化カルシウム28gを添加して100℃に昇温した。塩化カルシウムが完全に溶解した後室温に戻して、PPD12.8gを添加し完全に溶解させた。この溶液を20℃ $\pm$ 2℃に保ったまま、TPC23.3gを10分割して約5分おきに添加した。その後溶液を20℃ $\pm$ 2℃に保ったまま1時間熟成し、気泡を抜くために減圧下30分攪拌した。得られた重合液(重合体ドープ)は光学的異性を示した。重合液の一部をサンプリングして水で再沈してポリマーとして取り出し、得られたPPTAの固有粘度を測定したところ1.83dl/gであった。

#### 【0076】2. PPTA溶液の調製

上記項1の重合液100gを、攪拌翼、温度計、窒素流入管および液体添加口を有する500mlのセパラブルフラスコに秤取し、NMPを徐々に添加した。最終的に、PPTA濃度が2.0重量%で、塩化カルシウムが

30 PPTAのアミド基(重合時の仕込みPPD量よりの計算値)に対し2倍モルのPPTA溶液を調製し、これをE液とした。

#### 【0077】3. 多孔質フィルムの作製

テスター産業株式会社製バーコーター(膜厚0.35mm)により、ガラス板上にE液を膜状に形成し、30%のNMPを含むイオン交換水に浸漬した。数分後に膜状物はガラス板から剥離した。イオン交換水を流しながら、この膜状物を約12時間浸漬した。次に、水中より膜状物を取り出し遊離水をふき取った。この膜状物を濾紙に挟み、これを外径125mm、内径100mmのテフロン製枠でさらに挟み、枠をクリップで固定した。全体を熱オープンに入れ120℃で1時間乾燥した。得られたフィルムは厚みが9.4 $\mu$ mで、空隙率は46.4%であった。また、走査型電子顕微鏡で観察したところ、図1及び図2に示すような多孔質フィルムであった。ガラス板側(図1)は0.02~0.05 $\mu$ mのPPTAからなるフィブリルで構成され、多数の空隙を有していた。反対側すなわち凝固液側(図2)は0.01~0.03 $\mu$ mの空隙を有する形態であった。

50 【0078】実施例14

実施例8の重合液を希釈せずにフィルム作製用PPTA溶液としてそのまま使用した。テスター産業株式会社製バーコーター（膜厚0.60mm）により、ガラス板上にPPTA液を膜状に形成し、1%のNMPを含むアセトン溶液に浸漬した。10数分後に膜状物はガラス板から剥離した。析出した膜状物をアセトン溶液から取り出し、イオン交換水に15時間浸漬した。次に、水中より取り出し、遊離水をふき取った後濾紙に挟み、さらにガラスクロスに挟んだ。膜状物を濾紙とガラスクロスで挟んだ状態で、アルミ板に乗せその上にナイロンフィルムを被せ、ナイロンフィルムとアルミ板とをガムでシールして、減圧のための導管をつけた。全体を熱オープンに入れ120℃で減圧しながら膜状物を乾燥した。得られたフィルムは厚みが264μmで、空隙率は86.8%であった。また、走査型電子顕微鏡で観察した結果を図3および図4に示す。得られた多孔質フィルムのガラス板側（図3）は約1~10μmの多数の空隙を有していた。反対側すなわち凝固液側（図4）はおおよそ0.5μmのフィブリルの径を有する多孔質フィルムであった。尚、熱線膨張係数は200~300℃の間での測定値が $2.2 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ であった。

#### 【0079】実施例15

実施例1の方法に準じて、固有粘度が1.74dl/gのPPTAからなり、PPTA濃度が2.0wt%で塩化カルシウムが塩化カルシウム/PPDのモル比で2.0/2.0モル/モルを含むNMP溶液から、テスター産業株式会社製バーコーター（膜厚0.80mm）により、ガラス板上に塗布し、直ちに30%NMP水溶液に浸漬し膜を作成した。この間に、PPTAが析出して膜は白濁した。この膜状物をイオン交換水に浸漬した。数分後に、膜状物はガラス板から剥離した。イオン交換水を流しながら、この膜状物を約1時間浸漬した後、直径11cmの円形濾紙上に取り出した。膜状物を乾いた濾紙に移し換え、濾紙で挟んだまま円形枠に固定し120℃で2時間乾燥した。得られたフィルムは厚みが42μmで空隙率は56%であった。このフィルムを水に浸漬し、冷凍固化し折った。折ったフィルムを乾燥し走査型電子顕微鏡で断面を観察したところ、図5に示すようにPPTAのフィブリルからなる薄片状のものが重なった層構造を有する多孔質フィルムであった。

#### 【0080】比較例1

（特公昭59-36939号 実施例10の追試）攪拌翼、温度計、窒素流入管および粉体添加口を有する500mlのセパラブルフラスコを使用してPPTAの重合を行った。400mlのNMPに塩化カルシウム12.96gおよびPPD6.28g（0.05807モル）を溶解し、0℃に冷却した。ついて粉末状のTPC12.21g（0.06014モル）を一気に加えて重合させた。30分熟成した後、PPTA溶液にNMPに対し8.5重量%の水を添加したところ、液表面に白色の

PPTAが析出し、最終的には全体が固化した。このPPTA溶液の一部を取り水に再沈して、洗浄乾燥後固有粘度を測定したところ1.55dl/gであった。

#### 【0081】比較例2

（特公昭59-36939号 実施例10の追試、但し、PPD/TPCのモル比を1に近づけた。）攪拌翼、温度計、窒素流入管および粉体添加口を有する500mlのセパラブルフラスコを使用してPPTAの重合を行った。400mlのNMPに塩化カルシウム13.80gおよびPPD6.73g（0.06223モル）を溶解し、0℃に冷却した。ついて粉末状のTPC12.88g（0.06344モル）を一気に加えて重合させた。60分熟成した後、PPTA溶液はゼリー状に固化した。固化した重合物の一部を取り水に再沈して、洗浄乾燥後に固有粘度を測定したところ2.33dl/gであった。このように、特公昭59-36939号の追試を行ったが、実施例10に記載された固有粘度が3.81dl/gでかつ溶液状態の重合液をつくることはできなかった。

#### 【0082】比較例3

（特公昭59-14494号 実施例3の追試）攪拌翼、温度計、窒素流入管および粉体添加口を有する500mlのセパラブルフラスコを使用してPPTAの重合を行った。400mlのNMPに塩化カルシウム12.96gおよびPPD6.28g（0.05807モル）を溶解し、0℃に冷却した。ついて粉末状のTPC12.21g（0.06014モル）を一気に加えて重合させた。30分熟成した後、PPTA溶液を、テスター産業株式会社製バーコーター（膜厚0.60mm）により、ガラス板上に塗布し、ただちに-30℃の窒素雰囲気下で10分間保持した後、-70℃のドライアイスアセトン液中に4時間浸漬し膜状物を得た。この膜状物を水洗し乾燥した。得られたフィルムは、黄色で透明であった。このフィルムの空隙率は、26.4%であった。図6に、得られたフィルムの走査型電子顕微鏡写真を示す。写真には蒸着したAu粒子が認められ、フィルム面は平滑であり、フィブリルが存在しないことを示している。

#### 【0083】比較例4

（特公昭59-36939号 実施例1の追試）塩化リチウム0.67gを溶解したN,N'-ジメチルアセトアミド18gに、固有粘度が1.35dl/gのポリメタフェニレンイソフタルアミド4gを加えて溶解した。ついで、この溶液に室温下2.17gの水を添加攪拌し、透明で粘度の高い組成溶液を得た。この組成溶液を、テスター産業株式会社製バーコーター（膜厚0.60mm）により、ガラス板上に塗布し、140℃に設定された熱風循環乾燥機内で20分間保管した後、水中に取り出し、水洗、乾燥した。得られたフィルムは透明で、空隙率は15.0%であった。図7に得られたフィ

ルムの走査型電子顕微鏡写真を示す。観察の結果、部分的に空孔が認められたが、フィブリルは認められなかった。

#### 【0084】比較例5

固有粘度が1.35 $\text{dL/g}$ のポリメタフェニレンイソフタルアミド8.4 $\text{g}$ をNMP95.4 $\text{g}$ に90℃で攪拌、溶解した。得られた溶液を、10℃まで冷却した。冷却後、溶液は透明であった。

a) 上記の溶液をテスター産業株式会社製バーコーター(膜厚0.60 $\text{mm}$ )により、ガラス板上に塗布し、140℃に設定された熱風循環乾燥機内で20分間保管した後、水中に取り出し、水洗、乾燥した。得られたフィルムは透明で、空隙率は11.2%であった。(ポリメタフェニレンイソフタルアミドの真比重は1.38 $\text{g/cm}^3$ とした。)

b) 上記の溶液をテスター産業株式会社製バーコーター(膜厚0.60 $\text{mm}$ )により、ガラス板上に塗布し、水中に浸漬した後、水洗、乾燥した。得られたフィルムは表面に凹凸が有り、白濁していた。図8に得られたフィルムの走査型電子顕微鏡写真を示す。観察の結果、部分的に空孔が認められたが、フィブリルは認められなかった。

c) 上記の溶液をテスター産業株式会社製バーコーター(膜厚0.60 $\text{mm}$ )により、ガラス板上に塗布し、35重量%の塩化カルシウム水溶液に浸漬した後、水洗、乾燥した。得られたフィルムは表面に凹凸が有り、白濁していた。得られたフィルムの走査型電子顕微鏡写真を観察したがフィブリルは認められなかった。

#### 【0085】比較例6

(特公昭59-36939号 実施例7の追試) 固有粘度が1.35 $\text{dL/g}$ のポリメタフェニレンイソフタルアミド5 $\text{g}$ をNMP20 $\text{g}$ に、90℃で攪拌、溶解した。得られた溶液を、10℃まで冷却したところ、溶液は増粘、失透した。

a) 上記の溶液をテスター産業株式会社製バーコーターにより、ガラス板上に膜厚0.60 $\text{mm}$ で塗布した。これを、140℃に設定された熱風循環乾燥機内で20分間保管した後、水洗、乾燥した。得られたフィルムは半透明であった。電子顕微鏡観察の結果、空孔およびフィブリルは認められなかった。

b) 上記の溶液をテスター産業株式会社製バーコーターにより、ガラス板上に膜厚0.60 $\text{mm}$ で塗布し、35重量%の塩化カルシウム水溶液に浸漬した後、水洗、乾燥した。得られたフィルムは、表面に凹凸が有り、白濁

していた。電子顕微鏡観察の結果、フィブリルは認められなかった。

#### 【0086】

【発明の効果】本発明の方法で製造されるパラ配向芳香族ポリアミドの多孔質フィルムは、耐熱性、剛性および強度に優れており、従来の不織布では達成できない、フィブリルの径が約1 $\mu\text{m}$ 以下のフィブリルが網目状または不織布状に平面に配置され、且つ層状に重なる構造を有し、フィルムの200~300℃での熱線膨張係数が $\pm 50 \times 10^{-6}$ 以内と小さく、またフィルムの空隙率が30~95%であるという従来のアラミドフィルムに無い性質を有している。特に、凝固液浸漬法により得られたフィルムは、従来の不織布では達成できない、空隙の大きさがフィルムの片面では相対的に小さく、反対面では大きい形態を有し、またフィブリルの径も厚み方向で異なる構造を有している。これらの性質を利用して本発明の多孔質フィルムは電池用セパレーターに適している。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】実施例6で得られた多孔質フィルムのガラス板側の表面の構造を示す。図面に代わる写真(倍率500000倍の走査型電子顕微鏡写真)。

【図2】実施例6で得られた多孔質フィルムの凝固液側の表面の構造を示す。図面に代わる写真(倍率500000倍の走査型電子顕微鏡写真)。

【図3】実施例7で得られた多孔質フィルムのガラス板側の表面の構造を示す。図面に代わる写真(倍率100000倍の走査型電子顕微鏡写真)。

【図4】実施例7で得られた多孔質フィルムの凝固液側の表面の構造を示す。図面に代わる写真(倍率500000倍の走査型電子顕微鏡写真)。

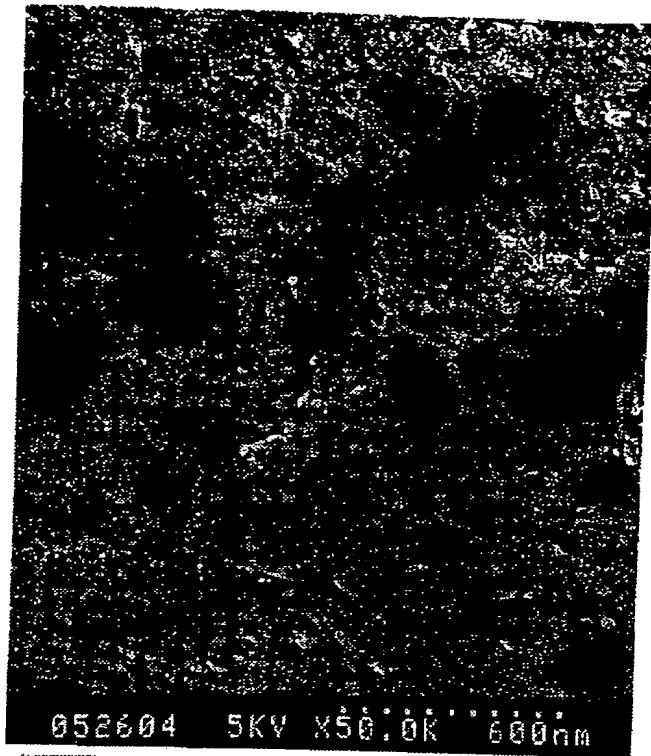
【図5】実施例15で得られた多孔質フィルムの断面の構造を示す。図面に代わる写真(倍率500000倍の走査型電子顕微鏡写真)。

【図6】比較例3で得られたフィルムの凝固液側の表面の構造を示す。図面に代わる写真(倍率1000000倍の走査型電子顕微鏡写真)。

【図7】比較例4で得られた多孔質フィルムの凝固液側の表面の構造を示す。図面に代わる写真(倍率1000000倍の走査型電子顕微鏡写真)。

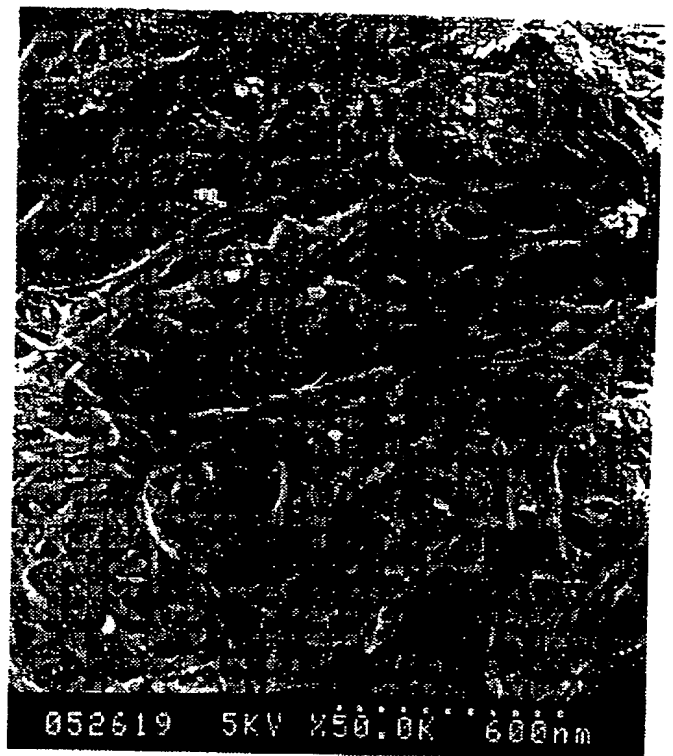
【図8】比較例5で得られた多孔質フィルムのガラス板側の表面の構造を示す。図面に代わる写真(倍率500000倍の走査型電子顕微鏡写真)。

【図1】



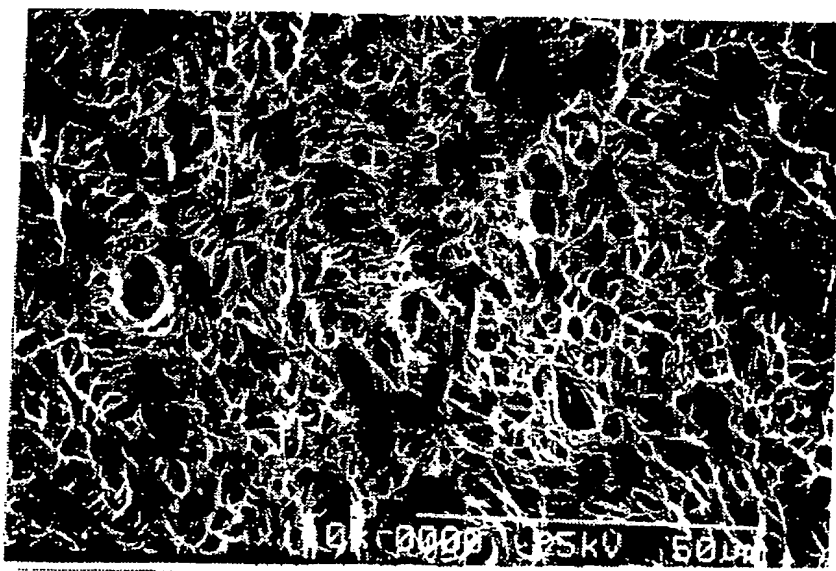
図面代用写真

【図2】



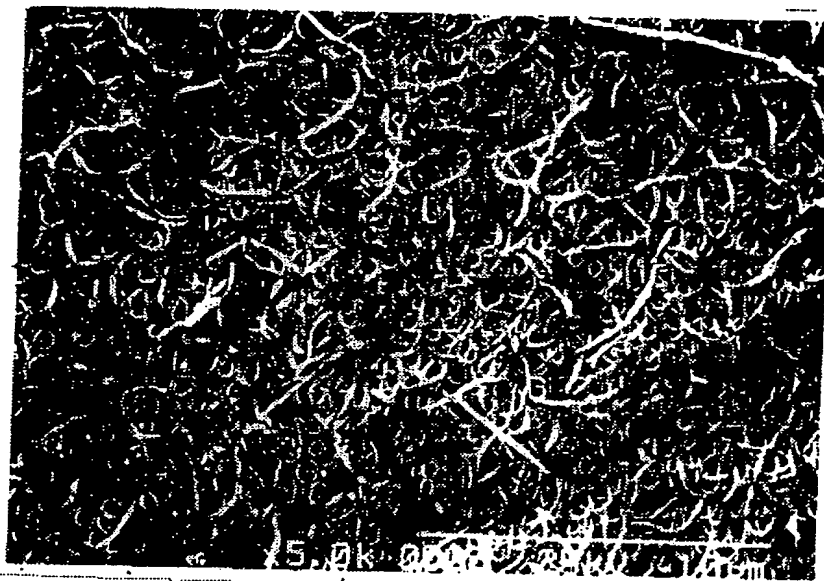
図面代用写真

【図3】



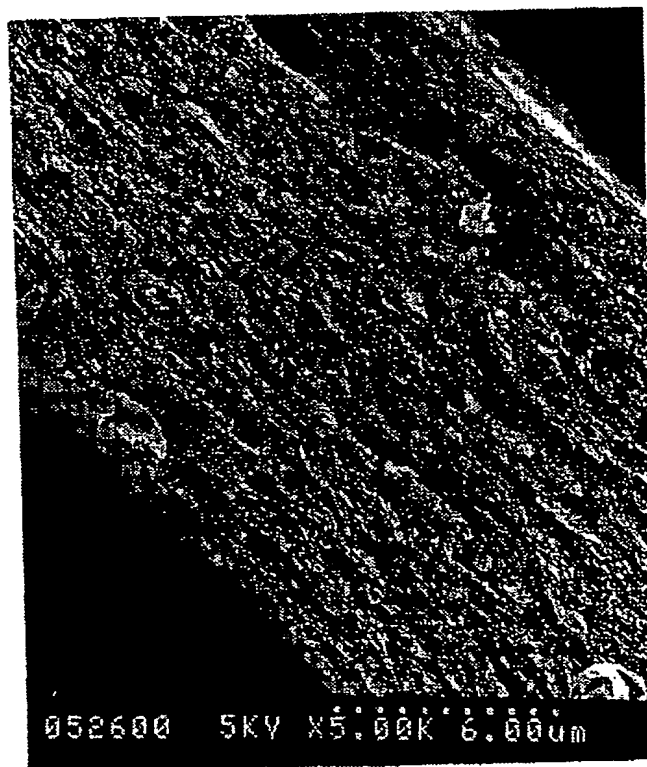
図面代用写真

【図4】



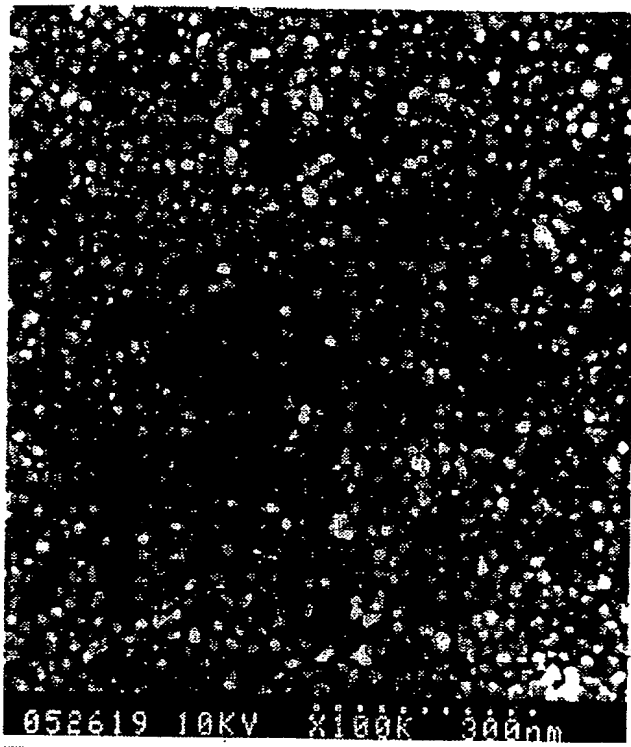
図面代用写真

【図5】



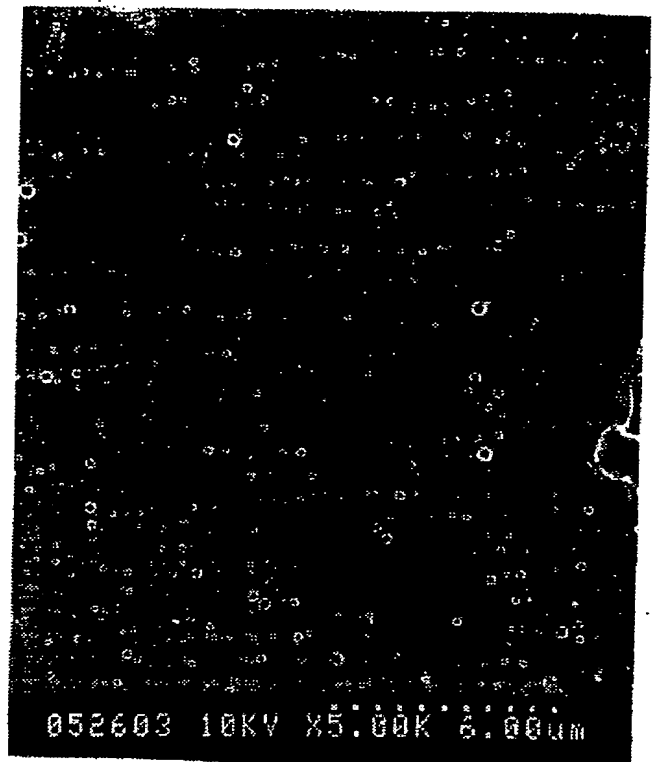
図面代用写真

【図6】



図面代用写真

【図7】



図面代用写真

【図8】



図面代用写真

フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>

H01M 2/16

識別記号

庁内整理番号

FI

H01M 2/16

技術表示箇所

P